

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-118342

(43)Date of publication of application : 20.05.1991

(51)Int.Cl.

C07C 29/124
B01J 31/02
// C07B 61/00

(21)Application number : 01-255209

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1989

(72)Inventor : HONNA KOSAKU
WATANABE RYUSUKE

(54) PRODUCTION OF ADAMANTANEDIOLS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compounds useful as a monomer for polymers, raw material for synthetic lubricating oils, plasticizers, etc., in high yield using an inexpensive raw material by hydrolyzing dibromoadamantanes in the presence of a tertiary amine compound, such as pyridines.

CONSTITUTION: Readily available dibromoadamantanes are hydrolyzed in the presence of a tertiary amine compound (especially pyridine, α -picoline, 4-dimethylaminopyridine, etc.) to afford adamantanediols. The dibromoadamantanes which are raw materials are readily produced by brominating, e.g. adamantane or adamantanes having a substituent group in the presence of aluminum tribromide catalyst, etc. The subject high-purity compounds can be produced in high yield with excellent economical efficiency by the aforementioned method. The resultant compounds are useful as a monomer for polymers, raw material for adamantane diesters useful as synthetic lubricating oils, plasticizers, etc., intermediate for other organic chemicals, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-118342

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)5月20日
C 07 C 29/124 8827-4H
B 01 J 31/02 1 0 2 X 6939-4G
// C 07 B 61/00 3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アダマンタンジオール類の製造方法

⑯ 特 願 平1-255209

⑰ 出 願 平1(1989)10月2日

⑱ 発 明 者 本 名 幸 作 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
⑲ 発 明 者 渡 辺 隆 佐 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
⑳ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

目次

1. 発明の名称

アダマンタンジオール類の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 第三級アミン化合物の存在下、ジプロモアダマンタン類を加水分解することを特徴とするアダマンタンジオール類の製造方法。

1 第三級アミン化合物がピリジン類である請求項1記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はアダマンタンジオール類の製造方法の改良に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、ポリエステルなどのポリマーの単量体、合成潤滑油や可塑剤などとして有用なアダマンタンジエステル類の原料、その他有機薬品の中間体などとして有用な高純度のアダマンタンジオール類を、容易にかつ安価に入手しうる原料を用いて、高収率で経済性よく製造するための方法に関する

ものである。

〔従来の技術〕

従来、アダマンタンジオール類は、例えば合成潤滑油や可塑剤などとして有用なアダマンタンジオールの高級カルボン酸ジエステルの原料として、あるいはその他有機薬品の中間体として、さらにはポリエステルなどのポリマーの単量体などとして有用な化合物であることが知られている。

このアダマンタンジオール類の製造方法としては、これまで、例えば(1)ジプロモアダマンタン類を硝酸銀及びジオキサンの共存下に加水分解する方法〔「ヘミッシュ・ベリヒテ (Chem. Ber.)」第93巻、第1366ページ(1960年)〕、(2)アダマンタンを三酸化クロムで酸化する方法(特公昭42-16621号公報)、(3)アダマンタンモノオール類をオゾン酸化する方法〔「オルガニック・シンセシス(Org. Synth.)」第59巻、第176ページ(1980年)〕、(4)アダマンタンモノオール類を濃硫酸中で加熱し、不均化する

方法(テトラヘドロン(Tetrahedron)第24巻、第5369ページ(1968年))などが知られている。

しかしながら、(1)の方法は高価な硝酸銀を用いるので工業的ではなく、しかも本発明者が追試したところ、生成物は複雑な組成を有し、かつアダマンタンジオール類の収率が低いなどの欠点があった。(2)の方法においても、高価な三酸化クロムを使用する上、反応生成物から所望のアダマンタンジオール類の分離回収が困難であるという欠点を有している。また、(3)のオゾン酸化の方法においては、爆発の危険性があり、かつオゾンは毒性が強く取り扱いに注意を要する上、無溶媒での酸化反応のため、収率が低いなどの欠点があり、一方、(4)の方法においては、大量の過硫酸を使用することから、装置の腐食や過硫酸の処理などの問題がある。

このように、アダマンタンジオール類を容易にかつ安価に入手しうる原料を用いて、経済性よく製造する方法はこれまで見いだされていないのが

実情である。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は従来のアダマンタンジオール類の製造方法が有する欠点を克服し、容易にかつ安価に入手しうる原料を用いて、高純度のアダマンタンジオール類を高収率で経済性よく製造するための工業的有利な方法を提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ジプロモアダマンタン類を第三級アミン化合物の存在下に加水分解することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

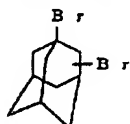
すなわち、本発明は、第三級アミン化合物の存在下、ジプロモアダマンタン類を加水分解することを特徴とするアダマンタンジオール類の製造方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法において、原料として用いられるジ

-3-

プロモアダマンタン類としては、式



…(I)

で表される化合物及びその誘導体が挙げられる。

前記式(I)で表される化合物としては、例えば1,2-ジプロモアダマンタン、1,3-ジプロモアダマンタン、1,4-ジプロモアダマンタンなどが挙げられる。また、前記式(I)で表される化合物の誘導体としては、本発明方法における加水分解反応をあまり阻害することのない置換基を有するものが挙げられる。該置換基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基を好ましく挙げることができる。置換基の位置としては5位及び7位が好ましく、またこの置換基は1個導入されていてもよいし、同種又は異種の置換基が複数個導入されていてもよい。

これらのジプロモアダマンタン類は、例えば

-5-

-4-

アダマンタン又は該置換基を有するアダマンタン類を、三臭化アルミニウム触媒などの存在下にブロム化することにより容易に得ることができる。このようにして得られたジプロモアダマンタン類には、通常不純物としてモノプロモアダマンタン類、トリプロモアダマンタン類、テトラプロモアダマンタン類などが含まれているが、これらの不純物の含有量は、高純度(95~99%)のアダマンタンジオール類を得るためには、5重量%以下、好ましくは2重量%以下であることが望ましい。

本発明方法においては、原料のジプロモアダマンタン類として、特に純度98%以上の1,3-ジプロモアダマンタンが好ましく用いられる。

本発明方法において用いられる第三級アミン化合物としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)、ピリジン類などが挙げられるが、これらの中でピリジン類が特に好適である。また、これらの第三級アミン化合物は1

-6-

種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記ピリジン類としては、一般式



(式中のRは反応を阻害しない置換基、例えばメチル基、エチル基などの低級アルキル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジ低級アルキル置換アミノ基などであり、nは0又は1～5の整数で、nが2以上の場合にはRは異なるものであってもよい)

で表される置換基を有しない又は有するピリジンを挙げることができる。このようなピリジン類としては、例えばピリジン、α-ピコリン、β-ピコリン、γ-ピコリン、4-ジメチルアミノピリジンなどが挙げられる。

本発明方法においては、これらの第三級アミン化合物の存在下に、前記ジプロモアダマンタン類を加水分解するが、この際使用する水の量は、

該ジプロモアダマンタン類に対し、通常2～100倍モル、好ましくは20～80倍モルの範囲で選ばれる。この水の量が2倍モル未満では理論量に達せず加水分解反応がスムーズに進行しないおそれがあるし、100倍モルを超えると容積効率が悪くなるとともにジプロモアダマンタン類が反応系に溶解しにくくなり、好ましくない。

一方、第三級アミン化合物の使用量は、該ジプロモアダマンタン類に対し、通常5～80倍モル、好ましくは10～60倍モルの範囲で選ばれる。この量が5倍モル未満では原料のジプロモアダマンタン類が完全に溶解せず、不均一系となって反応がスムーズに進行しないおそれがあるし、80倍モルを超えると容積効率が悪くなる上、該第三級アミン化合物の回収量が多くなって、経済的に不利となる。

この加水分解反応における温度は、通常120～280℃、好ましくは150～230℃の範囲で選ばれる。この温度が120℃未満では反応速

-7-

度が速すぎで実用的でないし、280℃を超えると重質分が多く生じるようになり好ましくない。反応圧力については特に制限はなく、通常自圧下で反応が行われる。また、反応時間は、水の使用量、第三級アミン化合物の種類や使用量、反応温度などによって左右され、一概に定めることができないが、通常0.5～20時間程度である。さらに、反応方式は回分式、半連続式、連続式のいずれであってもよい。

このようにして、原料のジプロモアダマンタン類に対応して、式



で表されるアダマンタンジオール又はその誘導体が生成する。例えば1,3-ジプロモアダマンタンから1,3-アダマンタンジオールが得られる。

次に、反応終了液の後処理の好適な方法の1

例について説明すると、該反応終了液中の第三級アミン化合物の一部は、反応で生成した臭化水素と塩を形成しているので、まず水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物や炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などを反応終了液に添加して、該第三級アミン化合物をすべて遊離の形にしたのち、この第三級アミン化合物及び水を除去する。この際第三級アミン化合物を完全に除去するために、これと共沸する溶剤を加え、共沸による留去を行ってもよい。次いで、蒸留残渣に少量の水を加え、通常50～100℃の範囲の温度に加熱したのち、室温まで冷却し、次いで析出している結晶をろ過などの手段により取り出し、低級アルコールなどで洗浄後、乾燥することにより、高純度のアダマンタンジオール類を得ることができる。

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定

-8-

-10-

されるものではない。

実施例 1

100mlの簡易型オートクレーブに、1,3-ジプロモアダマンタン10.0g(0.034モル)、水27g(1.50モル)及びビリジン75mlを仕込み、約20mmHgに減圧したのち、窒素ガスを導入した。この操作を再び繰り返して、オートクレーブ内の窒素を窒素ガスで置換した。

内容物を攪拌しながら、170℃まで昇温したのち、この温度で6時間保持して加水分解反応を行った。次いで、反応混合物を室温まで冷却したのち、オートクレーブから取り出し、これに、 Na_2CO_3 3.6g(0.034モル)を添加して、80℃で1時間加熱攪拌し、ビリジン-HBr塩を復分解した。

次に、ビリジン及び水をロータリーエバポレーターで留去したのち、残渣にトルエン20mlを加え、ロータリーエバポレーターで留去することにより、残存しているビリジンを完全に除去し、次いで、水20mlを加え、ロータリーエバポ

レーターで留去して、トルエンを水と共に除去した。

この残渣に、水13mlを加え、70℃で20分間攪拌したのち、室温まで冷却し、次いで溶解せずに残っている白色固体を吸引ろ過し、冷エタノールで洗浄後、70℃で乾燥して白色、無臭の結晶3.2g(0.020モル)を得た。この結晶をガスクロマトグラフィー(OV-101)、ガスマススペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ により分析したところ、1,3-アダマンタンジオール99%を含有していた。1,3-アダマンタンジオールの得率はモル基準で57%である。なお、反応混合物中には、ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、アダマンタンジオールが収率70%(モル基準)で存在していた。

比較例 1

「ヘミッシュ・ペリヒテ(Chem. Ber.)」第93巻、第1366ページ(1963年)に記載してある AgNO_3 法を試した。

1.1のフラスコに、1,3-ジプロモアダマ

-11-

ンタン63.7g(0.22モル)、水140g(7.8モル)、 AgNO_3 85.0g(0.50モル)及びジオキサラン350mlを入れ、加熱攪拌しながら4時間還流して加水分解反応を行った。

反応混合物を室温まで冷却後、吸引ろ過して得られたろ液から、ジオキサランをロータリーエバポレーターで留去した。次いで、得られた残渣をクロロホルム150mlで3回抽出し、抽出液を合一後、水100mlで2回洗浄した。

次に、水洗した抽出液から、クロロホルムをロータリーエバポレーターで留去したところ、黄色固体31.7gが得られた。この黄色結晶をクロロホルムから再結晶して、白色結晶10.8gを得た。

このようにして得られた白色結晶をガスクロマトグラフィー(OV-101)により分析したところ、以下の組成を有する複雑な組成物であった。

白色結晶の組成

$\text{Ad}(\text{OH})_2$ 43重量%
1,3- $\text{Ad}(\text{OH})_2$ 4重量%

-13-

-12-

$\text{Ad}(\text{OH})_2$ 異性体 37重量%

$\text{Ad}(\text{OH})_2$ 異性体 16重量%

全アダマンタンジオール類の得率はモル基準で11.9%であり、また全アダマンタンジオール類中の1,3-ジオール体は約10重量%である。

なお、クロロホルムで抽出できなかったものは一部水に溶解したが、ほとんどが水に分散するだけであって、へどろ状であった。

【発明の効果】

本発明方法によると、容易にかつ安価に入手しうる原料を用い、高収率で経済性よく、高純度のアダマンタンジオール類を製造することができる。本発明方法で得られた高純度のアダマンタンジオール類は、例えばポリエステルなどのポリマーの単量体、合成潤滑油や可塑剤などとして有用なアダマンタンジエステル類の原料、その他有機薬品の中間体などとして有用である。

-14-